

УДК 544.72:546.72

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ****Полещук И.Н., Пинигина И.А., Созыкина Е.С.***ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», Тюмень, e-mail: poleschukin@tyuiu.ru*

В представленной работе проводились исследования неорганических сорбентов: каолинита и монтмориллонита в природной и модифицированной форме. Цель работы: исследование сорбционной способности монтмориллонита и каолинита в различных формах по отношению к ионам железа (III). Для изменения сорбционной активности исследуемых сорбентов проводили химическую обработку поверхности сорбентов различными веществами-модификаторами. В результате были получены H-, OH- и Na-формы, а затем исследовался процесс сорбции ионов железа (III) методом переменных концентраций в статических условиях при температуре 25 °С. Концентрацию извлекаемого иона в растворах определяли комплексометрическим титрованием. Исследовано равновесие обмена ионов Fe (III) на монтмориллоните и каолините методом построения изотерм. Полученные изотермы адсорбции были обработаны с помощью уравнения Ленгмюра, представлены в линейной форме и определены постоянные величины Ленгмюровской изотермы (T_L и K). Полученные результаты показали, что солевая форма каолинита и монтмориллонита имеет большее число активных центров, а поэтому обладает большим сродством по отношению к ионам железа. Разные формы каолинита и монтмориллонита по сорбционной способности располагаются в следующем порядке: Na-форма > OH-форма > H-форма > природный сорбент.

Ключевые слова: природные сорбенты, ионы железа (III), процесс сорбции, статические условия, модифицированные формы сорбента, уравнение Ленгмюра

**EXTRACTING IONS OF IRON (III) FROM AQUEOUS SOLUTIONS
BY NATURAL SORBENTS MODIFIED****Poleshchuk I.N., Pinigina I.A., Sozykina E.S.***Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
«Tyumen Industrial University», Tyumen, e-mail: poleschukin@tyuiu.ru*

In the present work, studies of inorganic sorbents: kaolinite and montmorillonite in natural and modified form were carried out. Objective: to study the sorption capacity of montmorillonite and kaolinite in various forms with respect to iron ions (III). To change the sorption activity of the sorbents under study, the surface of the sorbents was chemically treated with various substances-modifiers. As a result, H -, OH - and Na-forms were obtained, and then the process of sorption of iron ions (III) was studied by the method of variable concentrations under static conditions at a temperature of 25 °C. The concentration of the extracted ion in solutions was determined by complexometric titration. The equilibrium of Fe (III) ion exchange on montmorillonite and kaolinite was studied by the method of isotherm construction. The adsorption isotherms obtained were processed using the Langmuir equation, presented in a linear form, and the Langmuir isotherm constants (T_L and K) were determined. The results showed that the salt form of kaolinite and montmorillonite has a greater number of active centers, and therefore has a large affinity with iron ions. Different forms of kaolinite and montmorillonite sorption capacity are arranged in the following series: Na-form ON-form H-form natural sorbent.

Keywords: natural sorbents, iron ions (III), the sorption process, static conditions, modified sorbent forms, Langmuir equation

Природные воды Тюменской области отличаются повышенным содержанием нефтепродуктов, марганца, цинка, меди, соединений железа [1]. Вода с содержанием железа от 1,5 мг/л и больше окрашена в желто-бурый цвет. Такая вода имеет повышенную мутность, металлический привкус и поэтому не может быть пригодна для питья. Содержание железа по СанПиН не должно превышать величину 0,3 мг/л [2]. Бытовая и промышленная техника может выйти из строя даже при меньшем содержании железа в результате образования хлопьеобразного осадка в системе водоснабжения. Избыточное содержание железа приводит к негативному воздействию на кожу человека, влияет на состав крови, ведет к возникновению аллергических реакций, могут быть поражены внутренние

органы человека [3]. В связи с этим весьма актуальной является проблема избыточного содержания железа в источниках централизованного водоснабжения населения питьевой водой.

Результаты исследования процесса сорбции ионов железа (III) на природных сорбентах монтмориллоните и каолините, проведенного в статических условиях при температурах 298, 318 и 333 К, представлены в работе [4]. Известно, что сорбционную активность неорганических сорбентов можно повысить путем их химической обработки [5–7].

В настоящей работе представлены результаты исследования сорбционной активности модифицированных форм каолинита и монтмориллонита по отношению к ионам железа (III).

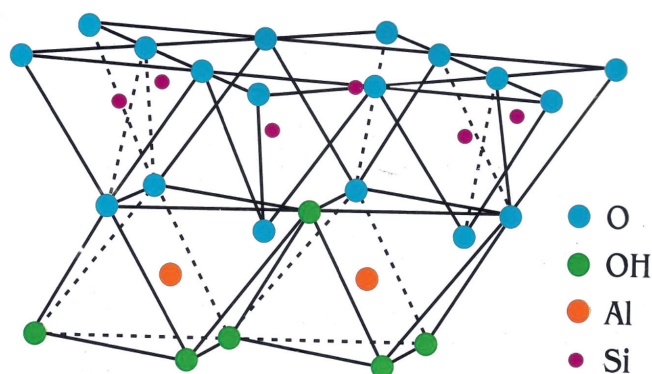


Рис. 1. Структура каолинита

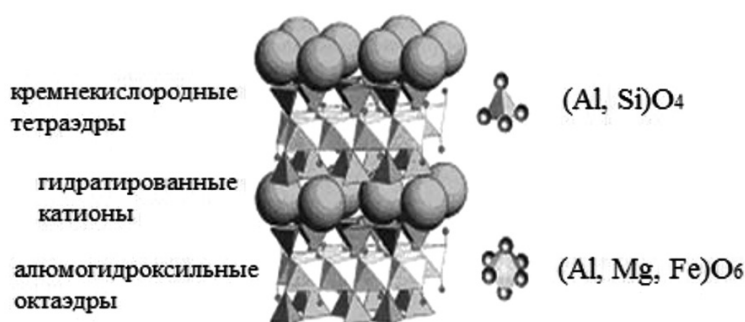


Рис. 2. Структура монтмориллонита

Материалы и методы исследования

Исследуемые сорбенты измельчали, просеивали и для исследования отбирали сорбент с фракционным размером частиц 1–2 мм. Для получения химически модифицированных форм исследуемых сорбентов навески каолинита и монтмориллонита массой 1 г обрабатывали растворами HCl, NaOH и NaCl. Таким образом были получены: Н-форма, ОН-форма и Na-форма сорбентов. Эксперимент проводили при температуре 25 °С.

Сорбцию ионов Fe (III) на модифицированных формах исследуемых сорбентов проводили в статических условиях из хлоридных растворов методом переменных концентраций. Методика проведения эксперимента описана в работе [4]. Начальное и равновесное содержание Fe (III) определяли комплексометрическим титрованием по методике [8].

Природный каолинит – минерал слоистых силикатов, является одним из главных глинистых минералов, составляет основу каолина, входит в состав глин, мергелей и глинистых сланцев. В основе структуры каолинита лежат многочисленные слои, состоящие из тетраэдров SiO₄. Такие тетраэдры имеют три общих атома кислорода и связаны они через свободные вершины атомом алюминия и гидроксигруппой (рис. 1). Слоистая структура каолинита придает глинам и каолинам свойство пластичности [9].

Монтмориллонит – является глинистым минералом из группы смектитов подкласса слоистых силикатов, являющимся основным компонентом бентонита. Химический состав минерала непостоянный и силь-

но зависит от различного содержания воды в нем. Существуют различные разновидности монтмориллонита: Mg-монтмориллонит, Cu-Fe-монтмориллонит, Са-монтмориллонит, ферримонтмориллонит и другие [9]. Кристаллическая структура монтмориллонита состоит из симметрично сложенных пачек слоев, между которыми находятся молекулы воды и атомы металлов Са, Na и другие (рис. 2). Между пачками слоев достаточно большие расстояния, поэтому при смачивании минерал сильно набухает [9].

Химический состав исследуемых сорбентов, полученный с помощью электронной микроскопии, представлен в работах [10, 11].

Результаты исследования и их обсуждение

Для достижения поставленной цели в работе на основе полученных экспериментальных данных рассчитывали величину адсорбции (Г) по уравнению

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V_{p-ра}}{m_c}, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация катионов железа (III) в исходном растворе, ммоль/мл; C_p – равновесная концентрация катионов железа (III) в растворе после сорбции, ммоль/мл; V – объем модельного раствора, мл; m_c – масса сорбента, г.

На основе рассчитанных величин удельной сорбции строили изотермы ионов железа (III) в статических условиях. Изотермы сорбции дают представление о сорбционной активности исследуемых сорбентов и о характере процесса сорбции катионов железа (III). На рис. 3 представлены изотермы для различных форм монтмориллонита, на рис. 4 – для каолинита.

По теории БЭТ (классификация Брунауэра, Эммета и Теллера) представленные на рис. 3 и 4 изотермы соответствуют виду изотерм I типа. Изотермы такого типа характеризуют сорбцию мономолекулярным слоем [12]. На изотермах присутствуют выпуклые участки, которые определяют наличие микропор в исследуемых сорбентах. Полученные экспериментальные данные показывают, что исследованные сорбенты в модифицированном виде (Na-форма и OH-форма) обладают повышенной сорбционной способностью к извлекаемому иону железа (III). Сорбционная емкость для каолинита в OH-форме составила 2,52 ммоль/г, в солевой форме – 3,39 ммоль/г; для монтмориллонита в OH-форме составила 2,51 ммоль/г, в солевой форме – 2,95 ммоль/г.

Изотермы адсорбции обрабатывали с помощью уравнения Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2)$$

или в линейной форме [13]:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot C, \quad (3)$$

где Γ – сорбционная емкость сорбента, ммоль/г; Γ_{∞} – предельная сорбционная емкость моно слоя, ммоль/г; K – константа сорбционного равновесия; C – равновесная концентрация ионов железа (III) в растворе, ммоль/л.

Изотермы в линейном виде для монтмориллонита (рис. 5, А) и для каолинита (рис. 5, Б) дают возможность определить постоянные величины Ленгмюровской изотермы (Γ_{∞} и K). По тангенсу угла наклона построенной прямой находим Γ_{∞} ($\text{tg} \alpha = 1/\Gamma_{\infty}$), а по отрезку, отсеченному на оси ординат и равному $\frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K}$, находим константу сорбционного взаимодействия [14].

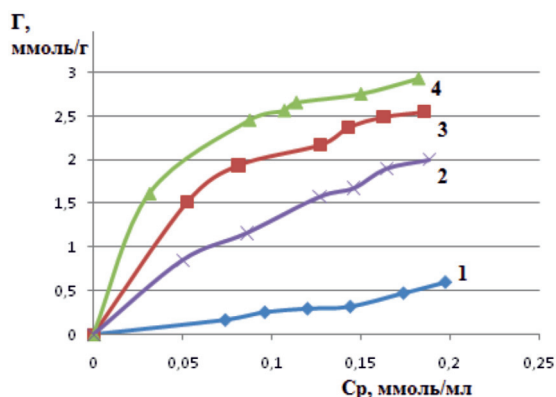


Рис. 3. Изотермы сорбции катионов железа (III) в статических условиях на различных формах монтмориллонита: 1 – природная, 2 – H-форма, 3 – OH-форма, 4 – Na-форма

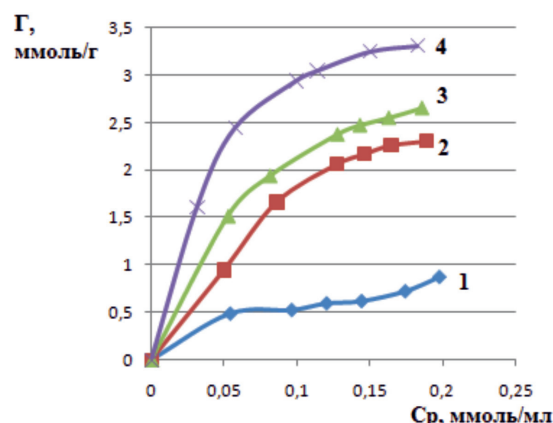


Рис. 4. Изотермы сорбции катионов железа (III) в статических условиях на различных формах каолинита: 1 – природная, 2 – H-форма, 3 – OH-форма, 4 – Na-форма

Постоянные величины уравнения Ленгмюра для сорбции ионов железа (III) из водных растворов на различных формах каолинита и монтмориллонита

Формы сорбентов	каолинит			монтмориллонит		
	Γ_{∞} ммоль/г	K , л/ммоль	R^2	Γ_{∞} ммоль/г	K , л/ммоль	R^2
природная	10,87	0,86	0,946	5,27	0,43	0,982
H-форма	23,81	2,31	0,976	21,28	1,96	0,983
OH-форма	49,72	4,67	0,979	45,56	3,44	0,989
Na-форма	83,33	6,11	0,987	67,04	5,23	0,998

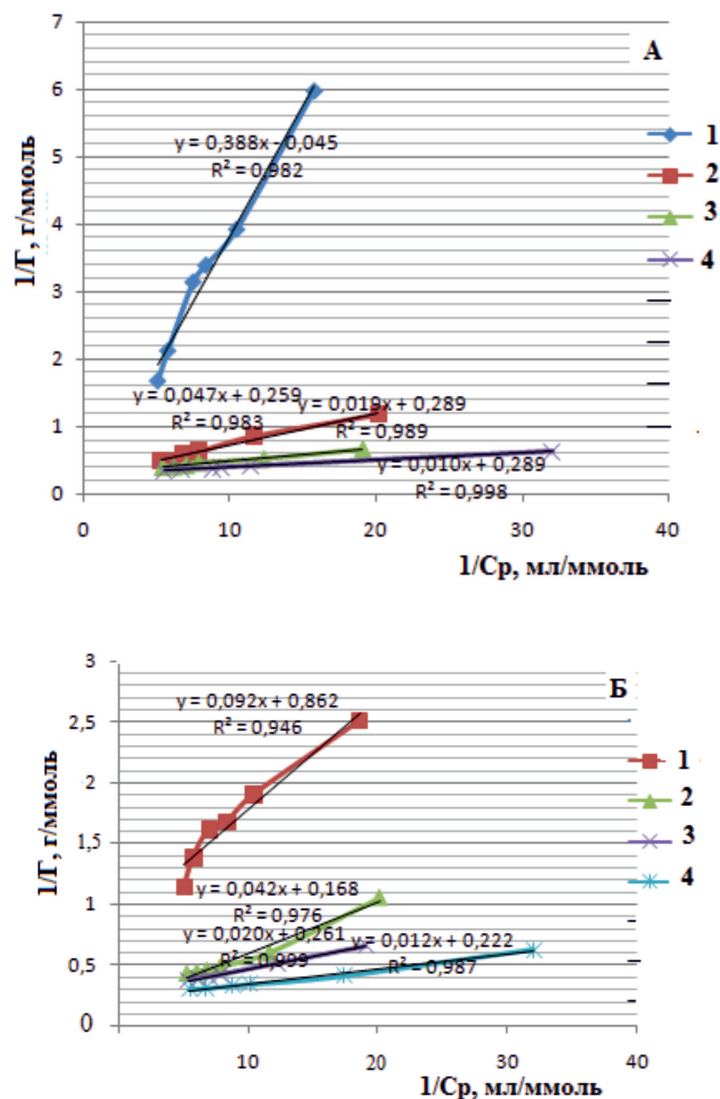


Рис. 5. Изотермы Ленгмюра в линейной форме для сорбции ионов железа (III) на монтмориллоните (А) и на каолините (Б) в различных формах:
1 – природная, 2 – Н-форма, 3 – ОН-форма, 4 – солевая форма

В таблице представлены рассчитанные значения постоянных величин уравнения Ленгмюра.

Из полученных данных таблицы видно, что солевая форма монтмориллонита и каолинита проявляет наибольшее сродство к ионам железа (III).

Выводы

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что солевая и щелочная форма исследованных сорбентов имеет большее число активных центров, а поэтому обладает большим сродством по отношению к ионам железа. На основе рассчитанных констант сорбционного взаимодействия сорбента и сорбтива моди-

фицированные формы монтмориллонита и каолинита образуют следующий ряд: Na-форма > ОН-форма > Н-форма > природный сорбент.

Список литературы

1. Доклад об экологической ситуации в Тюменской области в 2016 году. Тюмень, 2017. 212 с.
2. ГОСТ 4011-72. Методы измерения массовой концентрации общего железа. В вед. 01.01.1974. Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР от 09.10.72. № 1855. Тюмень, 2017. 13 с.
3. Добротворская С.Г. Анатомия и физиология основных систем и органов человека. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2016. 96 с.
4. Полещук И.Н., Пинигина И.А., Созыкина Е.С. Извлечение железа (III) из водных растворов природными сор-

бентами // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 3. С. 65–69.

5. Кондрашова А.В. Химическое модифицирование природного сорбента // Научно-методический электронный журнал «Концепт». 2014. Т. 26. С. 286–290 [Электронный ресурс]. URL: <http://e-concept.ru/2014/64358.htm> (дата обращения: 17.03.2019).

6. Пимнева Л.А., Андреев О.В. Модифицированные формы каолинита для извлечения ионов меди из природных и сточных вод // Фундаментальные исследования. 2018. № 5. С. 13–17.

7. Хурамшина И.З., Никифоров А.Ф., Кутергин А.С. Сорбция меди (II) из водных систем модифицированными алюмосиликатами в статических условиях // Водное хозяйство России. 2012. № 5. С. 88–100.

8. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001. 160 с.

9. Булах А.Г., Кривовчев В.Г., Золотарев А.А. Общая минералогия. М.: Академия, 2008. 416 с.

10. Pimneva L., Poleschuk I. Extraction of ions of zinc and copper by modified kaolinite forms. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 451. P. 012224.

11. Pimneva L. Absorption of copper ions of natural montmorillonite clay. MATEC Web of Conferences. 2017. V. 106. P. 03008.

12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

13. Пальтиель Л.Р., Зенин Г.С., Волюнец Н.Ф. Коллоидная химия: учеб. пособие. СПб.: СЗТУ, 2004. 68 с.

14. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.